

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE  
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 37.070

Classification internationale :

N° 1.452.520

C 08 g



## Compositions de polycarbonates.

Société dite : PITTSBURGH PLATE GLASS COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 3 novembre 1965, à 14<sup>h</sup> 44<sup>m</sup>, à Paris.Délivré par arrêté du 1<sup>er</sup> août 1966.*(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 37 du 9 septembre 1966.)**(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 12 novembre 1964, sous le n° 410.703, au nom de M. Andrew Joseph KAMAN.)*

La présente invention concerne des résines de polycarbonates de poids moléculaire élevé, notamment des résines thermoplastiques linéaires de poids moléculaire élevé de polycarbonates d'alcoylidène diphénoles tels que les hydrocarbures aliphatiques portant deux substituants monohydroxy - phényle, parmi lesquels le 4,4' - dihydroxydiphényl - méthane (plus communément appelé Bisphénol A) est le plus connu. Plus spécifiquement, l'invention a pour but d'empêcher l'altération de la couleur et/ou la modification de la viscosité à l'état fondu de ces résines de polycarbonates de poids moléculaire élevé.

Les polycarbonates thermoplastiques linéaires et de poids moléculaire élevé de Bisphénol A (tels que ceux obtenus par la réaction du phosgène avec le Bisphénol A) ont tendance à changer de couleur et à prendre une coloration fortement jaunâtre ou brunâtre, même si le polycarbonate est initialement incolore comme de l'eau ou presque incolore comme de l'eau. Cette tendance au changement de couleur est particulièrement prononcée lorsque le polycarbonate est soumis à des températures élevées. Etant donné que les polycarbonates sont largement utilisés dans le moulage par injection où ils sont normalement chauffés, cette altération de la couleur peut se produire dans un large domaine d'emplois et représente par conséquent un grave problème.

Le brevet anglais n° 893.396 déposé le 17 juin 1960 fait mention de l'emploi d'esters tertiaires de l'acide phosphoreux, notamment des esters tri-alcoyliques, triaryliques ou mixtes aliphatiques aromatiques de l'acide phosphoreux pour empêcher le changement de couleur des polycarbonates thermoplastiques linéaires de poids moléculaire élevé.

Toutefois, on a observé que les esters tertiaires de l'acide phosphoreux tels que les phosphites de triphényle n'empêchent pas le changement de couleur des polycarbonates thermoplastiques linéaires de

poids moléculaire élevé dans toute la mesure où cela serait souhaitable. Suivant la présente invention, cependant, on a découvert qu'une combinaison de tels esters tertiaires de l'acide phosphoreux avec un phénol à fort empêchement stérique fournit une protection particulièrement efficace contre le changement de couleur du type de celui qui a tendance à se produire pendant le chauffage des résines. De façon tout à fait surprenante, l'incorporation à la fois d'esters tertiaires de l'acide phosphoreux et de composés phénoliques à fort empêchement stérique dans les résines de polycarbonates donne des compositions qui ne changent pratiquement pas de couleur en comparaison des résines de polycarbonates contenant isolément soit le phosphite soit le phénol à fort empêchement stérique. En outre, les composés suivant l'invention, lorsqu'ils sont remoulés, présentent un moindre changement de la viscosité à l'état fondu que les résines qui ne contiennent pas lesdits stabilisants.

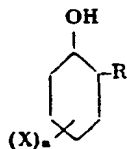
L'invention fournit donc des compositions de polycarbonates de poids moléculaire élevé, en particulier des polycarbonates thermoplastiques linéaires d'alcoylidène bisphénols, qui contiennent à la fois un phosphite de triphényle et un phénol à fort empêchement stérique, chaque additif étant présent habituellement en une proportion d'au moins environ 0,05 % en poids par rapport au polycarbonate. Chacun des additifs peut être présent dans le polycarbonate en des quantités pouvant atteindre 5 % en poids par rapport au polycarbonate. Des proportions typiques de chaque additif sont de 0,1 à 1 % en poids par rapport au polycarbonate. Il est cependant rare d'employer plus de 2,0 ou moins de 0,1 % en poids de chaque additif dans la combinaison. La résine de polycarbonate peut contenir de 0,5 à 5 parties de l'ester de phosphite par partie en poids de phénol à fort empêchement stérique.

66 2191 0 73 637 3 ◆

Prix du fascicule : 2 francs

Les esters de l'acide phosphoreux qui sont utiles sont généralement des esters tertiaires de l'acide phosphoreux, plus particulièrement des esters trialkyliques, triaryliques ou mixtes triarylalkyliques, parmi lesquels on peut mentionner le phosphite de tributyle, le phosphite de trioctyle, le phosphite de triphényle, les phosphites de triphényle alkylés (c'est-à-dire des phosphites de triphényle dans lesquels un ou plusieurs groupes alkyle (notamment des groupes alkyle inférieurs contenant de 1 à 10 atomes de carbone) sont liés à un ou plusieurs des constituants phényle, tels que le phosphite de tri-2-méthylphényle, le phosphite de tri-2-tert.butyl-phényle, le phosphite de tri-2-cyclohexyl-phényle, le phosphite de tri-2,6-diméthylphényle, le phosphite de tri-2-méthyl-4-tert.butylphényle, le phosphite de tri-2-tert.butyl-5-méthylphényle), le dihydroxy-éthyl-crésyl phosphite, le diphenyl-hydroxy-éthyl phosphite, etc.

Par phénols à fort empêchement stérique, on entend des composés phénoliques ayant un substituant sur un carbone du cycle phényle adjacent au carbone portant un groupe hydroxyle phénolique, substituant qui désactive le groupe hydroxyle. Des phénols à empêchement stérique sont par exemple les composés 2-alkyl phénoliques dans lesquels le groupe alkyle contient de 4 à 10 atomes de carbone et est, de préférence, une chaîne alkyle ramifiée. Les phénols à fort empêchement stérique peuvent donc être représentés par la formule structurale fondamentale suivante :



dans laquelle R est un substituant structuralement volumineux, notamment un substituant alkyle ramifié tel qu'un groupe butyle tertiaire ou similaire. Ces composés phénoliques peuvent contenir d'autres substituants sur le cycle. C'est ainsi que X peut représenter n'importe lequel parmi un grand nombre de substituants pouvant être liés à un carbone du cycle et comprenant les groupes hydroxyle, alkyle, phényle et similaires. Une classe de phénols à empêchement stérique particulièrement convenable est celle des diphénols, par exemple des composés ayant deux groupes phényle dont chacun contient un groupe hydroxyle phénolique. Le phénol à fort empêchement stérique doit être chimiquement inerte et avoir un point d'ébullition élevé, c'est-à-dire un point d'ébullition supérieure au point de fusion de la résine de polycarbonate à laquelle il est incorporé. Habituellement, cela signifie que le phénol à fort empêchement stérique doit avoir un point d'ébullition normal d'au moins envi-

ron 200 à 250 °C et de préférence plus élevé, mais rarement très supérieur à 400 °C. Les phénols à fort empêchement stérique qui ont des points de fusion normaux compris entre 100 et 250 °C sont particulièrement faciles à incorporer à la résine de polycarbonate, bien que des phénols à points de fusion supérieurs puissent aussi être utilisés en employant des procédés spéciaux.

On peut avoir recours à divers expédients pour incorporer les quantités appropriées d'ester tertiaire de l'acide phosphoreux et de phénol à fort empêchement stérique dans la résine de polycarbonate. On obtient les meilleurs résultats lorsque les additifs sont bien, sinon parfaitement, uniformément dispersés dans la résine, afin de fournir ce qui paraît être une composition homogène. Ils peuvent être ajoutés pendant la préparation de la résine de polycarbonate ou, de préférence, après que la résine a été préparée.

Suivant une méthode de préparation, la résine de polycarbonate est formée dans un milieu de réaction contenant un solvant de cette résine. On obtient ainsi une solution organique de la résine de polycarbonate, qui est facilement utilisable. Le phosphite et le phénol à fort empêchement stérique peuvent être ajoutés l'un et l'autre à la solution de polycarbonate, par exemple une solution organique dans le chlorure de méthylène, après quoi le solvant, à savoir le chlorure de méthylène, peut être éliminé, par exemple par le procédé décrit dans le brevet américain n° 3.022.271 déposée le 10 août 1960. Les deux additifs peuvent aussi être ajoutés indépendamment ou en mélange au polycarbonate, après la fabrication de celui-ci, et y être incorporés, par exemple, par mélange, lorsque la résine est sous la forme de poudre ou de granules.

L'exemple suivant concerne des résines de polycarbonates qui sont protégées contre la dégradation de la couleur conformément à la présente invention.

Dans l'exemple, la résine de polycarbonate employée est une résine fabriquée en phosgénant de façon contrôlée du Bisphénol A, en présence d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et de chlorure de méthylène, afin de produire un bischloroformiate polycarbonate de Bisphénol A de poids moléculaire intermédiaire, que l'on fait ensuite réagir avec une quantité de pipérazine qui est légèrement inférieure à celle stoechiométriquement équivalente à la teneur en chloroformiate du chloroformiate polycarbonate de poids moléculaire intermédiaire, afin de produire une résine de polycarbonate de poids moléculaire élevé à base de Bisphénol A, l'acide carbonique et de pipérazine. la quantité moléculaire du constituant pipérazine dans la résine étant d'environ 1/10 de celle du Bisphénol A. Ces résines de polycarbonates ont un indice K de 48.

Exemple 1. — A une résine préparée comme il

vient d'être dit, on incorpore un stabilisant en quantité spécifiée au tableau I ci-après et on chauffe la résine résultante pendant 45 minutes à 340 °C dans un appareil de fusion en acier inoxydable appelé « indexer » (conditions de chauffage rigoureuses destinées à permettre d'évaluer à l'échelle laboratoire la tendance du polycarbonate à se colorer). On incorpore les stabilisants en ajoutant 50 ml d'une solution des additifs dans l'éther de pétrole à 100 g de la résine en poudre. Le mélange résultant est malaxé sur des rouleaux pendant 4 heures. L'éther est alors éliminé par chauffage dans une étuve à vide à 110 °C, d'abord pendant une heure sous le vide de la trompe à eau, puis pendant une autre

heure sous une pression de 1 mm de mercure. La composition séchée est alors façonnée en pastilles par extrusion, lesquelles pastilles sont séchées à 110 °C sous une pression de 1 mm de mercure pendant plusieurs heures. Après avoir été traitée dans le récipient de fusion en acier inoxydable, la composition de polycarbonate est dissoute dans le chlorure de méthylène de façon à fournir une solution à 3 % et on mesure le pouvoir absorbant de la solution résultante à 4 000 angströms. Le tableau I ci-après groupe les données. Plus la valeur d'absorption est élevée, plus le changement de couleur est important.

TABLEAU I

Additif (nom)	Quantité	Pouvoir absorbant	
		Original	Après traitement
	% en poids		
Aucun .....	-	0,16	0,15; 0,92
Polygard .....	0,10	0,14	1,51; 1,35
Polygard .....	0,20	0,13	0,71; 0,59
Polygard .....	0,50	0,11	0,90; 0,88
AO 431 .....	0,30	0,14 (environ)	1,47
Polygard .....	0,2	0,13	0,48; 0,37
AO 431 .....	0,3		
Polygard .....	0,25	0,12	0,49
AO 431 .....	0,25		
Polygard .....	0,35	0,14 (environ)	0,44
AO 431 .....	0,45		
Polygard .....	0,35	0,09	0,45
AO 431 .....	0,05		
Polygard .....	0,15	0,10	0,49
AO 431 .....	0,05		
Polygard .....	0,2	0,12	0,60; 0,50
Dalpac R .....	0,3		
Polygard .....	0,2	0,14	0,51; 0,51
2,5-di-t.butylhydroquinone .....	0,3		
2,5-di-t.butylhydroquinone .....	0,5	0,23	0,80

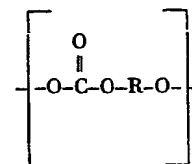
Le Polygard est un produit commercial de la Naugatuck Chemical Division de la Société United States Rubber Company et est un phosphite de tri (monononylphényle et dinonylphényle mélangés) contenant 4 % en poids de phosphore.

Le produit AO 431 est une composition chimique de même provenance que le Polygard, de même que l'anti-oxydant 431, et est principalement du 2,2' - (4 - hydroxy - 2,6 - tert.butylphényle) propane.

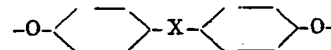
Le Dalpac R est fourni par la Société Hercules Chemical Company et est principalement le composé 2,6 - di - t - butyl - 4 - méthyl phénol.

Les polycarbonates de poids moléculaire élevé, qui sont protégés contre le changement de couleur

suivant l'invention, sont caractérisés en ce que leur constituant structural essentiel est les groupes récurrents suivants :



dans lesquels R est un diphenol, en particulier un groupement alcoylidène bisphénol :



X étant un groupe de liaison, notamment un groupe alcoylidène. La préparation de tels polycarbonates, par exemple, par réaction du phosgène avec un alcoylidène bisphénol en présence d'un accepteur d'halogénure d'halogène tel que l'hydroxyde de sodium et éventuellement en présence d'un solvant organique tel que le chlorure de méthylène, est bien décrite dans la littérature ainsi que d'autres méthodes permettant de préparer ces polycarbonates.

En plus du constituant structural primaire sus-indiqué, les polycarbonates peuvent contenir d'autres groupements à côté de ceux issus de l'acide carbonique (par exemple des groupes carbonate) et de diphénoles. C'est ainsi que la résine, tout en étant un polyester de l'acide carbonique et d'un bisphénol, peut contenir des portions d'autres groupes difonctionnels comprenant les diamines (ce qui donne naissance, à côté des liaisons acide carbonique, à des liaisons carbamate) et les acides dicarboxyliques tels que, par exemple, l'acide phthalique et l'acide isophthalique à titre d'illustration. On peut aussi, en outre des diphénoles, introduire dans les résines d'autres composés dihydroxylés, particulièrement des glycols tels que l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, etc., ainsi que des diols cycloaliphatiques, par exemple le xylène glycol.

Le terme « résine de polycarbonate » employé ici se rapporte à un polyester de l'acide carbonique et d'un diphénoles, que d'autres groupements soient présents ou non en moindre quantité.

Bien que l'invention ait été décrite en référence à des détails spécifiques de certains modes de réalisation, elle ne doit pas être considérée comme étant limitée à ces détails.

#### RÉSUMÉ

L'invention a pour objets :

1° A titre de composition nouvelle, une résine

de polycarbonate contenant en combinaison un ester tertiaire de l'acide phosphoreux et un phénol à fort empêchement stérique;

2° Un polycarbonate d'alcoylidène bisphénol protégé contre le changement de couleur du fait qu'il renferme la combinaison d'un ester phénylique tertiaire de l'acide phosphoreux et d'un phénol à fort empêchement stérique, la proportion de cette combinaison étant de 0.05 à 2 % en poids par rapport au polycarbonate;

3° Un polycarbonate d'alcoylidène bisphénol protégé contre le changement de couleur du fait qu'il renferme la combinaison d'un ester phénylique alcoylé tertiaire de l'acide phosphoreux et de la 2,5-di-t-butyl hydroquinone, la proportion de cette combinaison étant de 0.05 % à 2 % en poids par rapport au polycarbonate;

4° A titre de composition nouvelle utile pour protéger contre le changement de couleur des polycarbonates d'alcoylidène diphénoles thermoplastiques essentiellement linéaires et de poids moléculaire élevé, un mélange d'un phosphite de triphényle et d'un phénol à fort empêchement stérique, dans le rapport de 0.5 à 5 parties en poids de phosphite par partie en poids de phénol;

5° Une méthode pour améliorer la stabilité de la couleur d'une résine de polycarbonate consistant à disperser dans la résine une petite quantité d'un ester tertiaire de l'acide phosphoreux et d'un phénol à fort empêchement stérique, la proportion de chacune de ces deux substances pouvant atteindre 5 % en poids par rapport à la résine.

Société dite :

PITTSBURGH PLATE GLASS COMPANY

Par procuration :

BLÉTRY